

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323394

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C11D 7/32  
 C11D 7/10  
 C11D 7/50  
 C11D 7/60  
 H01L 21/3065  
 H01L 21/304  
 H01L 21/3213

(21)Application number : 10-132228

(71)Applicant : TEXAS INSTR JAPAN LTD  
 MITSUBISHI GAS CHEM CO  
 INC

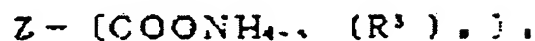
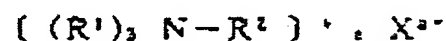
(22)Date of filing : 14.05.1998

(72)Inventor : GOTO HIDETO  
 MATSUI TAKESHI  
 NIBUYA TAKAYUKI  
 AOYAMA TETSUO  
 MARUYAMA TAKEHITO  
 KARITA TETSUYA  
 ABE KOJIRO  
 ISHIHARA FUKUSABURO  
 SOTOAKA RYUJI(54) DETERGENT FOR PREPARING SEMICONDUCTOR ELEMENT AND  
 PREPARATION OF SEMICONDUCTOR ELEMENT USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent capable of effectively removing deposited polymers formed on dry-etching of a via hole and metal wiring formed on a semiconductor substrate in a process for the production of semiconductor elements, which comprises an aqueous solution containing a fluorine-containing compound, a borate salt and a water-soluble organic solvent.

SOLUTION: For example, there are employed ammonium fluoride as a fluorine-containing compound (A), ammonium pentaborate as a borate salt (B) and dimethyl formamide as a water-soluble



II

organic solvent (C). Usually the titled detergent comprises 0.1-15 wt.% of the component A, 0.1-15 wt.% of the component B and 5-80 wt.% of the component C. Further is added a quaternary ammonium salt of formula I or an ammonium salt and/or an amine salt of an organic carboxylic acid of formula II. In the formulae, R1 is 1-4C alkyl; R2 is 1-4C alkyl or hydroxyalkyl; Xa- is an inorganic or organic anion; Z is H or 1-18C hydrocarbon; R3 is 1-4C alkyl or 2-4C hydroxyalkyl; n is 0-3; and m is 1-4.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The cleaning agent for semiconductor device manufacture which consists of a water solution containing a fluorine-containing compound, the (B) borate, and (C) water solubility organic solvent.

[Claim 2] (A) A fluorine-containing compound, the (B) borate, (C) water solubility organic solvent, and the (D) general formula (I)

[(R1) 3 N-R2] +a Xa- ... (I)

(R1 shows the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, even if three R1 is mutually the same, you may differ, and R2 shows the alkyl group or hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-4.) Xa - An inorganic or organic anion is shown and a shows the valence of this anion. Cleaning agent for semiconductor device manufacture which consists of a water solution containing the quaternary ammonium salt expressed.

[Claim 3] (A) A fluorine-containing compound, the (B) borate, (C) water solubility organic solvent, and (D') a general formula (II)

Z-[COONH<sub>4</sub>-n n (R3)] m ... (II)

(Z shows a hydrogen atom or the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-18 of 1 - tetravalence among a formula, R3 shows the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 2-4, n shows the integer of 0-3, and m shows the integer of 1-4.) R3 [ in addition, ] the case where there are more than one -- two or more every -- R3 Even if, mutually the same, you may differ. Cleaning agent for semiconductor device manufacture which consists of a water solution containing the organic carboxylic-acid ammonium salt and/or the organic carboxylic-acid amine salt which are expressed.

[Claim 4] Furthermore, the cleaning agent for semiconductor device manufacture containing the (E) surfactant according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 5] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out washing processing with a cleaning agent according to claim 1 to 4 after forming an insulator layer on a semi-conductor substrate and forming said insulator layer in a predetermined pattern by dry etching.

[Claim 6] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out washing processing with a cleaning agent according to claim 1 to 4 after forming the wiring film which becomes a predetermined pattern from a metal or a semi-conductor, carrying out deposition formation of the insulator layer further and forming a veer hole by dry etching on a semi-conductor substrate at said insulator layer.

[Claim 7] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out washing processing with a cleaning agent according to claim 1 to 4 after forming the wiring film which becomes a predetermined pattern from a metal or a semi-conductor by dry etching on a semi-conductor substrate.

[Claim 8] The insulator layer structure where said insulator layer is silicon oxide film by thermal oxidation, the insulator layer structure of the silicon oxide film formed by the CVD method which has the above further, The laminating of the spin-on glass (SOG) film is carried out on the silicon oxide film formed by the CVD method. Furthermore, the laminating of the spin-on glass (SOG) film is carried out on the laminating insulator layer which has said silicon oxide film above further, or the

silicon oxide film formed by the CVD method. Furthermore, the manufacture approach of said semiconductor device according to claim 5 or 6 which consists of one one of the laminating insulator layer structures which carried out the laminating of the silicon nitride film after carrying out the laminating of said silicon oxide film above further.

[Claim 9] the wiring film which consists of said metal or semi-conductor -- respectively -- the inside of a tongue ten, a tungsten alloy, titanium, a titanium alloy, titanium nitride, aluminum, and an aluminium alloy -- any one or more, Lynn, or the amount of dopes of boron -- 1020 - 1022 atm/cm<sup>3</sup> it is -- the manufacture approach of said semiconductor device according to claim 6 or 7 which consists or more of any one in single crystal silicon or polycrystalline silicon.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a semiconductor device of having used the cleaning agent for semiconductor device manufacture, and it. This invention in more detail the veer hole (through tube prepared in an insulator layer (it is also called an interlayer insulation film) in order to connect a lower layer metal wiring layer and the upper metal wiring layer) prepared on a semi-conductor substrate, and metal wiring in a semiconductor device production process In case formation processing is carried out by dry etching, the interior of a veer hole, and the circumference, Or the above-mentioned deposition polymer is removed using the cleaning agent for removing effectively, and this cleaning agent, without spoiling each assignment dimension for the deposition polymer which carries out generation adhesion on the side attachment wall of metal wiring etc., and it is related with the approach of manufacturing the semiconductor device of high quality.

[0002]

[Description of the Prior Art] If it is in a semiconductor device (ULSI), for example, a very large-scale integrated circuit, in recent years, the processing dimension demanded for formation of a circuit is a very detailed and severe value of less than [ 0.5 micrometers or it ]. It is in the inside where such a severe processing dimension is demanded, and installation of a dry etching technique is indispensable. However, in this dry etching, the component of the gas used for etching is begun with advance of etching, and it is known that the deposition polymer in which the constituent of the patterning-ed layer containing a resist etc. is contained will deposit on the field by which formation processing was carried out. If such a deposition polymer remains in the interior of a veer hole, and its periphery especially, in case it will connect a lower layer metal wiring layer and the upper metal wiring layer through a veer hole, there is a possibility of having a great bad influence on the dependability of a semiconductor device -- cause increase of contact resistance or the adhesion becomes a defect. Therefore, it is necessary to fully remove this deposition polymer.

[0003] It was known that it can attain by washing conventionally as an approach of removing the above-mentioned deposition polymer, using the processing agent containing a hydrofluoric acid, a hydrofluoric acid, and ammonium fluoride etc. However, by this approach, for example as a lower layer metal wiring material, like silicon, a tungsten, a tungsten titanium alloy, and titanium nitride, although it is effective when the wiring material which has corrosion resistance comparatively to a fluorine compound is used Like the metal wiring material which contains a copper component to aluminum or aluminum When the material which does not have corrosion resistance comparatively to a fluorine compound is used, these metal wiring material will be corroded and dissolved remarkably, in case a lower layer metal wiring layer and the upper metal wiring layer are connected through a veer hole, connection becomes impossible, and electric dependability will be acquired at all.

[0004] Furthermore, when the processing agent containing a hydrofluoric acid, a hydrofluoric acid, and ammonium fluoride is used, there is a possibility of corroding the insulator layer which forms a veer hole and causing the escape of the set-up hole size. The SOG (spin-on glass) film (either an organic nature material and an inorganic nature material, and its both) which is a kind of the insulator layer used widely for the purpose of flattening or the reduction in a dielectric constant

especially in recent years reacting remarkably with a fluorine compound, and being corroded is known. Moreover, there is a method of removing a deposition polymer using the resist removers (JP,4-289866,A, JP,6-266119,A, etc.) which use as base resin the resist removers (JP,64-88548,A, JP,6-222573,A, etc.) and alkanolamines which used alkanolamines as base resin, and make a reducing agent an assistant, and the resist remover of these former had to be heated in many cases, and the problem of a metal wiring material and an insulator layer being corroded by the resist remover is also generated in that case.

[0005] When it was exposed of the metal wiring material which contains a copper component in the SOG film, aluminum, and aluminum inside a veer hole and the volume polymer was carrying out generation adhesion on the outskirts of the interior and the outskirts from the above thing, the actual condition was that the effective washing approach is not found out until now. On the other hand, also in case formation processing of the metal wiring material which contains a copper component to aluminum and aluminum is carried out by dry etching, a deposition polymer carries out generation adhesion at the wiring layer side-attachment-wall section. Thus, a metal wiring material will be corroded, consequently the adhering deposition polymer will also do great bad influences, such as a short circuit accompanying an open circuit or an open circuit, in order for the chlorine radical and ion with which removal be incorporated a difficult top and in the polymer to react like a veer hole with the moisture which absorbed moisture by being left after etching processing termination and in atmospheric air and to generate an acid.

[0006] The approach of flushing this radical and ion is learned by performing washing processing by ultrapure water for example, after dry etching termination as an approach of preventing the corrosion of such a metal wiring material. However, in this approach, the danger that it is very difficult to remove completely the radical which remains in a deposition polymer, and ion when the deposition polymer adhering to the side-attachment-wall section is unremovable, and corrosion will occur for a metal wiring material always exists. Furthermore, although the removal is difficult also about the deposition polymer generated when dry etching of titanium or the tungsten layer is carried out, and removal of a deposition polymer is possible if washing processing is performed using the processing agent containing a hydrofluoric acid, a hydrofluoric acid, and ammonium fluoride In this case, a tungsten, titanium or those alloys, a titanium tungsten alloy, titanium nitride, etc. To a fluorine compound, although corrosion resistance is comparatively good, since it is not perfect, pattern exfoliation etc. arises by partial corrosion of a metal wiring layer etc., and there is a possibility that electric dependability may be spoiled. Moreover, if this deposition polymer is left, with the pressure of the film made to deposit at degree process etc., adjoining wiring will contact by the deposition polymer and will become a short circuit and the cause of the abnormalities in wiring.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention canceling the trouble in such a conventional technique, preventing the escape of hole patterns, such as a veer hole, and maintaining in the dimension as a setting When the deposition polymer which carried out generation adhesion can be removed around it and processing formation of the metal wiring is carried out The deposition polymer which carried out generation adhesion is also fully removable in the side-attachment-wall section. Moreover, various silicon oxide film, It aims at offering the manufacture approach of the semiconductor device which carries out washing processing of said processing field using the cleaning agent for semiconductor device manufacture excellent in the corrosion prevention nature to the SOG film, the silicon nitride film or silicon, and various metal wiring materials, and this cleaning agent.

[0008]

[Means for Solving the Problem] By using the water solution containing a fluorine-containing compound, and a borate and a water-soluble organic solvent as a cleaning agent, as a result of repeating research wholeheartedly, in order that this invention persons may attain said purpose By using the water solution which furthermore contains the ammonium salt and the amine salt of a borate, a water-soluble organic solvent and specific quarternary ammonium salt, or a specific organic carboxylic acid [ a fluorine-containing compound, ] It found out that it could remove easily, without corroding various silicon oxide film, the SOG film, the silicon nitride film or silicon, and various metal wiring materials for the deposition polymer produced in the case of dry etching processing.

And, maintaining the deposition polymer in which especially the former and removal carried out generation adhesion on the interior of the difficult veer hole, and the outskirts of it in the appointed veer hole dimension In a veer hole formation process since the deposition polymer which carried out generation adhesion can be easily removed from the ability to remove easily in the side-attachment-wall section after carrying out processing formation of the metal wiring In that connection of a metal wiring layer is fully attained since contamination near the veer hole is lost and it defecates, one side, and a metal wiring formation process Since the deposition polymer of the metal wiring layer side-attachment-wall section was removed, wiring without corrosion was formed and it found out that a semiconductor device with the high reliability of high quality was obtained. This invention is completed based on this knowledge.

[0009] That is, this invention is the cleaning agent for semiconductor device manufacture (a cleaning agent I is called hereafter.) which consists of a water solution containing a (1) (A) fluorine-containing compound, the (B) borate, and (C) water solubility organic solvent, a (2) (A) fluorine-containing compound, the (B) borate, (C) water solubility organic solvent, and the (D) general formula (I).

[(R1) 3 N-R2] +a Xa- ... (1)

(R1 shows the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, even if three R1 is mutually the same, you may differ, and R2 shows the alkyl group or hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-4.) Xa- shows an inorganic or organic anion and a shows the valence of this anion. The cleaning agent for semiconductor device manufacture (a cleaning agent II is called hereafter.) which consists of a water solution containing the quarternary ammonium salt expressed, a (3) (A) fluorine-containing compound, the (B) borate, (C) water solubility organic solvent, and (D') general formula (II)

Z-[COONH4-n n (R3)] m ... (II)

(Z shows a radical for a hydrogen atom or the hydrocarbon of the carbon numbers 1-18 of 1 - tetravalence among a formula, R3 shows the alkyl group of carbon numbers 1-4, and the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 2-4, n shows the integer of 0-3, and m shows the integer of 1-4.) R3 [ in addition, ] the case where there are more than one -- two or more every -- R3 Even if, mutually the same, you may differ. The cleaning agent for semiconductor device manufacture (a cleaning agent III is called hereafter.) which consists of a water solution containing the organic carboxylic-acid ammonium salt and/or the organic carboxylic-acid amine salt which are expressed, and [0010] (4) The manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out washing processing with the cleaning agent of a publication the above (1), (2) or, and (3) after forming an insulator layer on a semi-conductor substrate and forming said insulator layer in a predetermined pattern by dry etching. (5) Form the wiring film which becomes a predetermined pattern from a metal or a semi-conductor on a semi-conductor substrate. Furthermore, after carrying out deposition formation of the insulator layer and forming a veer hole in said insulator layer by dry etching, The manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out washing processing with the cleaning agent of a publication the above (1), (2) or, and (3), And after forming the wiring film which becomes a predetermined pattern from a metal or a semi-conductor by dry etching on (6) semi-conductor substrate, the above (1), (2) or, and (3) are provided with the manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out washing processing with the cleaning agent of a publication.

[0011]

[Embodiment of the Invention] (II) II [ the cleaning agent (I) of this invention, and ] Reach (III). It sets and a fluorine-containing compound is used as a (A) component, respectively. As this fluorine-containing compound, hydrofluoric-acid, ammonium fluoride, ammonium-hydrogendifluoride, acid ammonium fluoride, monomethylamine hydrogen fluoride salt, ethylamine hydrogen fluoride salt, propylamine hydrogen fluoride salt, tetramethylammonium, etc. fluoride is mentioned, for example. The fluorine-containing compound of this (A) component may be used independently, and may be used combining two or more sorts. Moreover, although the content does not have especially a limit and \*\*\*\* selection is carried out according to a situation, it is usually 0.1 - 15% of the weight of the range. If this amount has the slow removal rate of a deposition polymer at less than 0.1 % of the weight, and is not desirable and exceeds 15 % of the weight, the inclination which becomes [ a wiring material ] is easy to be corroded will be seen. The desirable content of fields, such as a

removal rate of a deposition polymer and balance of corrosion control of a wiring material, to this fluorine-containing compound is 0.5 - 10% of the weight of the range.

[0012] (II) II [ the cleaning agent (I) of this invention, and ] Reach (III). It sets and a borate is used as a (B) component, respectively. As this borate, boric-acid monomethyl ammonium, boric-acid monoethyl ammonium, boric-acid dimethylammonium, boric-acid diethyl ammonium, boric-acid trimethylammonium, boric-acid triethyl ammonium, boric-acid tetramethylammonium, boric-acid tetraethylammonium, etc. are mentioned, for example to ammonium pentaborate, such as metaboric acid ammonium, tetraboric-acid ammonium, 5 ammonium pentaborate, and 8 ammonium pentaborate, and a pan. The borate of this (B) component may be used independently and may be used combining two or more sorts. Moreover, although especially a limit does not have the content and it is suitably selected according to a situation, it is usually 0.1 - 15% of the weight of the range. If there is a possibility that the corrosion depressor effect of the SOG film may not fully be demonstrated for this amount at less than 0.1 % of the weight and it exceeds 15 % of the weight, the inclination for the removal rate of a deposition polymer to become slow will be seen. The desirable content of fields, such as balance of the corrosion depressor effect of the SOG film and the removal rate of a deposition polymer, to this borate is 0.1 - 10% of the weight of the range.

[0013] (II) II [ the cleaning agent (I) of this invention, and ] Reach (III). It sets and a water-soluble organic solvent is used as a (C) component, respectively. As this water-soluble organic solvent, for example Amides, such as a formamide; N-methyl formamide; N,N-dimethylacetamide; N-methyl pyrrolidone Lactone, such as gamma-butyrolactone, a methanol, ethanol, isopropanol, Alcohols, such as ethylene glycol, methyl acetate, ethyl acetate, Ester, such as butyl acetate, methyl lactate, and ethyl lactate, ethylene glycol monobutyl ether, Sulfur compounds, such as dimethyl sulfoxide and a sulfolane, are mentioned to glycol ether, such as the diethylene-glycol monomethyl ether and diethylene glycol monoethyl ether, and a pan. The water-soluble organic solvent of this (C) component may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used. Moreover, although the content does not have especially a limit and \*\*\*\* selection is carried out according to a situation, it is usually 5 - 80% of the weight of the range. There is a possibility that a wiring material may be easy to corrode this amount at less than 5 % of the weight, and the viscosity of a cleaning agent may become high, and workability may worsen. Moreover, if it exceeds 80 % of the weight, the inclination for the removal rate of a deposition polymer to become slow will be seen. The desirable content of fields, such as corrosion control of a wiring material, viscosity, and a removal rate of a deposition polymer, to this organic solvent is 10 - 70% of the weight of the range.

[0014] It sets to the cleaning agent (II) of this invention, and is a general formula (I) as a (D) component in the aforementioned (A) component, the (B) component, and the (C) component.

[(R1) 3.N-R2] +a Xa- ... (I)

It comes out and the quarternary ammonium salt expressed is used.

[0015] It sets to this general formula (I), and is R1. The alkyl group of carbon numbers 1-4 may be shown, and this alkyl group may be any of the shape of a straight chain, and the letter of branching. As an example of such an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, and tert-butyl are mentioned. Moreover, three R1 Even if mutually the same, it may be good, and you may differ. On the other hand, it is R2. The alkyl group or hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-4 may be shown, and these may be any of the shape of a straight chain, and the letter of branching. As an example of such an alkyl group, it is the above R1. The same thing as the thing which illustrated by carrying out can be mentioned.

Moreover, as an example of a hydroxyalkyl radical, 2-hydroxyethyl radical, 2-hydroxypropyl radical, 3-hydroxy butyl, etc. are mentioned. Furthermore, Xa- shows inorganic or an organic anion and a shows the valence of this anion. As an example of an inorganic anion, halogen ion, sulfate ion, nitrate ion, carbonate ion, the bicarbonate, phosphoric-acid ion, etc. are mentioned, and formic-acid ion, acetic-acid ion, propionic-acid ion, butanoic acid ion, an oxalate ion, malonic-acid ion, maleate ion, fumaric-acid ion, citraconic-acid ion, benzoic-acid ion, toluic-acid ion, phthalic-acid ion, acrylic-acid ion, methylsulfuric acid ion, etc. are mentioned as an example of an organic anion.

[0016] As quarternary ammonium salt expressed with the above-mentioned general formula (I) For example, a tetramethylammonium hydrogencarbonate, a tetramethylammonium carbonate,



Tetramethyl ammonium formate, tetramethylammonium acetate, Tetramethylammonium propionate, tetramethylammonium phosphate, A tetramethylammonium sulfate, a tetramethylammonium oxalate, A tetramethylammonium malonic-acid salt, a tetramethylammonium maleate, A tetramethylammonium fumaric-acid salt, a tetramethylammonium citraconic-acid salt, A tetramethylammonium benzoate, a tetramethylammonium toluic-acid salt, Tetramethylammonium phthalate, tetramethylammonium acrylate, A TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium hydrogencarbonate, a TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium carbonate, Trimethyl(2-hydroxyethyl)ammonium formate, TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium acetate, A TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium benzoate, TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium phthalate, A tetraethylammonium hydrogencarbonate, a tetraethylammonium carbonate, Tetraethyl ammonium formate, tetraethylammonium acetate, Tetra-propyl ammonium formate, tetra-propylmethyl ammonium acetate, Tetrabutyl ammonium formate, tetrabutylammonium acetate, TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium phosphate, a TORIMECHIRU (2-hydroxyethyl) ammonium sulfate, etc. are mentioned.

[0017] The quarternary ammonium salt of this (D) component may be used independently, and may be used combining two or more sorts. Moreover, although the content does not have especially a limit and \*\*\*\* selection is carried out according to a situation, it is usually 1 - 30% of the weight of the range. If a wiring material is easy to be corroded at less than 1 % of the weight and this amount exceeds 30 % of the weight, the inclination for the removal rate of a deposition polymer to become slow will be seen. The desirable content of fields, such as balance of corrosion control of a wiring material and the removal rate of a deposition polymer, to this quarternary ammonium salt is 2 - 20% of the weight of the range. On the other hand, it is the cleaning agent (III) of this invention. It sets and is a general formula (II) as a component (D') in the aforementioned (A) component, the (B) component, and the (C) component.

$Z-[COONH_4-n \text{ n } (R_3)]_m \dots (II)$

It comes out and the organic carboxylic-acid ammonium salt and/or the organic carboxylic-acid amine salt which are expressed are used.

[0018] In this general formula (II), Z shows the alicyclic radical and aromatic series radical of the aliphatic series radical of a hydrogen atom or the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-18 of 1 - tetravalence, for example, saturation, and partial saturation, saturation, or partial saturation. As an example of the aliphatic series radical of the above-mentioned saturation or partial saturation, the residue excluding the carboxyl group in carboxylic acids, such as an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, oenanthic acid, a lauryl acid, a palmitic acid, stearin acid, an acrylic acid, oleic acid, oxalic acid, a malonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a citraconic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, Deccan dicarboxylic acid, and butane tetracarboxylic acid, is mentioned. moreover -- as the example of the alicyclic radical of the above-mentioned saturation and partial saturation -- the cyclohexane monocarboxylic acid; cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid; cyclohexane -1 and 2-dicarboxylic acid; tetrahydro benzoate; tetrahydrophthalic acid; -- 1, 3, and 5-trimethyl cyclohexane - the residue excluding the carboxyl group in carboxylic acids, such as 1, 3, and 5-tricarboxylic acid, is mentioned. Furthermore, as an example of the above-mentioned aromatic series radical, the residue except the carboxyl group of carboxylic acids, such as a benzoic acid, a toluic acid, a phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, a phenylacetic acid, and a phenyl propionic acid, is mentioned. R3 The alkyl group of carbon numbers 1-4 or the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 2-4 may be shown, and these alkyl groups may be any of the shape of a straight chain, and the letter of branching. As an example of such an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, and tert-butyl are mentioned, and 2-hydroxyethyl radical, 2-hydroxypropyl radical, 3-hydroxypropyl radical, 2-hydroxy butyl, 3-hydroxy butyl, 4-hydroxy butyl, etc. are mentioned as an example of a hydroxyalkyl radical. Moreover, n shows the integer of 0-3, m shows the integer of 1-4, and it is the above R3. When there are more than one, it is two or more R3. You may differ, even if mutually the same.

[0019] As organic carboxylic-acid ammonium salt expressed with such a general formula (II) For example, ammonium formate, ammonium acetate, propionic-acid ammonium, Butanoic acid ammonium, the ammonium valerianate, oenanthic acid ammonium, Lauryl acid ammonium,

palmitic-acid ammonium, ammonium stearate, Acrylic-acid ammonium, an ammonium oxalate, malonic-acid ammonium, Maleic-acid ammonium, fumaric-acid ammonium, citraconic-acid ammonium, Succinic-acid ammonium, adipic-acid ammonium, azelaic-acid ammonium, sebacic-acid ammonium, ammonium benzoate, toluic-acid ammonium, phthalic-acid ammonium, trimellitic acid ammonium, pyromellitic acid ammonium, etc. are mentioned. On the other hand, as an organic carboxylic-acid amine salt expressed with this general formula (II), formic-acid monomethylamine, formic-acid dimethylamine, a formic-acid trimethylamine, acetic-acid monomethylamine, acetic-acid dimethylamine, an acetic-acid trimethylamine, benzoic-acid monomethylamine, benzoic-acid dimethylamine, a benzoic-acid trimethylamine, a benzoic-acid monoethyl amine, benzoic-acid diethylamine, benzoic-acid triethylamine, formic-acid ethanolamine, acetic-acid ethanolamine, propionic-acid ethanolamine, benzoic-acid ethanolamine, etc. are mentioned, for example. The organic carboxylic-acid ammonium salt of this (D') component and an organic carboxylic-acid amine salt may be used independently, and may be used combining two or more kinds. Moreover, although the content does not have especially a limit and \*\*\*\* selection is carried out according to a situation, it is usually 1 - 30% of the weight of the range. If a wiring material is easy to corrode this amount at less than 1 % of the weight and it exceeds 30 % of the weight, the inclination for the removal rate of a deposition polymer to become slow will be seen. The desirable content of this organic carboxylic-acid ammonium salt from fields, such as balance of corrosion control of a wiring material and the removal rate of a deposition polymer, or an organic carboxylic-acid amine salt is 2 - 20% of the weight of the range. Moreover, in the cleaning agent of this invention, it can use by request combining the above-mentioned (D) component and a component (D'). In this case, it is advantageous to use so that the sum total content of the (D) component and a component (D') may become 2 - 20% of the weight of the range from the reason for the above preferably one to 30% of the weight.

[0020] (II) II [ the cleaning agent (I) of this invention, and ] Furthermore, reach (III). It sets, and it is the purpose which raises the removal rate of a deposition polymer, and a surfactant can be made to contain as a (E) component by request, respectively. As this surface active agent, for example An alkyl-sulfuric-acid ester salt, a polyoxyethylene alkyl-sulfuric-acid ester salt, An alkyl aryl sulfate salt, alkylbenzene sulfonates, Anionic detergents, such as alkyl naphthalenesulfonate, alkyl phosphate, and polyoxyethylene alkyl phosphoric ester, Cationic surfactants, such as an alkylamine salt, quarternary ammonium salt, and an amine oxide, Amphoteric surface active agents, such as an alkyl betaine and permutation imidazolinium betaine, Polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene fatty acid ester, A glycerine fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitol fatty acid ester, Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, a polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, A polyoxyethylene derivative, the polyoxyethylene aryl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, acetylene alcohol, alkyl polyoxyethylene phosphoric ester, Nonionic surfactants, such as aryl polyoxyethylene phosphoric ester and fatty acid alkanolamide, A perfluoroalkyl sulfonate, perfluoroalkyl carboxylate, Perfluoroalkyl quarternary ammonium salt, perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol, Silicone system surfactants, such as fluorochemical surfactants, such as fluorination alkyl ester, alkylene oxide chain content orthosilicic acid alkyl ester, and alkylene oxide chain content Pori silicic acid alkyl ester, etc. are mentioned.

[0021] The cleaning agent (I) of this invention, and (II) It reaches (III). It sets, and this surfactant may be used independently and may be used combining two or more sorts. Moreover, although especially a limit does not have the content and it is suitably selected according to a situation, it is usually 0.001 - 1% of the weight of the range. If there is a possibility that the improvement effectiveness of the removal rate of a deposition polymer may not fully be demonstrated for this content at less than 0.001 % of the weight and it exceeds 1 % of the weight, the improvement effectiveness of the removal rate of a deposition polymer will seldom be accepted considering that amount, but it will become disadvantageous economically rather. The desirable content of fields, such as the improvement effectiveness of the removal rate of a deposition polymer and economical efficiency, to this surfactant is 0.01 - 0.5% of the weight of the range. Thus, the cleaning agent for semiconductor device manufacture of obtained this invention Preventing the escape of hole patterns, such as a veer hole, and maintaining in the dimension as a setting in a semiconductor device production process When the deposition polymer which carried out generation adhesion can be

removed around it and processing formation of the metal wiring is carried out. The deposition polymer which carried out generation adhesion can also fully be removed in the side-attachment-wall section, and, moreover, it excels in the corrosion prevention nature to various silicon oxide, the SOG film, the silicon nitride film or silicon, and various metal wiring materials.

[0022] Next, the manufacture approach of the semiconductor device of this invention is explained. After forming on it the monolayer insulator layer or laminating insulator layer which was chosen from the silicon oxide film, the SOG film, and the silicon nitride film and which contains a kind at least after the manufacture approach of the semiconductor device of this invention having two modes, and the 1st mode's preparing a lower layer metal wiring layer on a semi-conductor substrate and carrying out wiring processing, and forming a veer hole subsequently, it is the approach of carrying out washing processing of this semi-conductor substrate with said cleaning agent. On the other hand, in manufacture of a semiconductor device, after facing the 2nd mode making metal wiring form, preparing a metal wiring layer, carrying out wiring processing and forming metal wiring, it is the approach of carrying out washing processing of this semi-conductor substrate with said cleaning agent.

[0023] In the 1st mode, a lower layer metal wiring layer is first prepared on a semi-conductor substrate. Under the present circumstances, a lower layer metal wiring layer is used, having formed insulator layers, such as silicon oxide film, in the silicon wafer upwards, and forming as what [ what is commonly used in manufacture of a semiconductor device as a semi-conductor substrate conventionally ], for example, a semi-conductor substrate. The active element, the passive element, etc. may be formed in the bottom of an insulator layer at this time. Moreover, formation of a lower layer metal wiring layer is performed using the metal wiring material which becomes a tungsten, titanium or those alloys, titanium nitride or aluminum, and aluminum from the alloy containing a copper component etc. by forming the metal membrane of the shape of a monolayer or a laminating according to an application. This metal membrane can be formed with a vacuum deposition method, the sputtering method, a CVD method (chemical gaseous-phase vacuum deposition), etc.

[0024] Subsequently, after carrying out wiring processing of this lower layer metal wiring layer with a well-known means to mention later, the silicon oxide film (the monolayer which consists of BPSG or non dope CVD silicon oxide film --) moreover according to a CVD method. Or the insulator layer which consists of a cascade screen containing one or more sorts of CVD silicon oxide film, Or the laminating insulator layer which contains at least both the CVD silicon oxide film and the SOG (inorganic nature material or organic nature material [ either ] and its both) film used for flattening, or the laminating insulator layer which contains the CVD silicon oxide film, the SOG film, or the silicon nitride film at least is formed. Next, although washing processing of this wafer is carried out with this cleaning agent after forming a veer hole in this monolayer insulator layer or a laminating insulator layer, that concrete mode is explained later. On the other hand, it sets in the 2nd mode., for example A tungsten, titanium, or those alloys, According to an application, the metal membrane of the shape of a monolayer or a laminating is formed with a vacuum deposition method, the sputtering method, a CVD method, etc. using titanium nitride or aluminum and aluminum, and the metal wiring material that consists of the alloy containing a copper component etc. A metal wiring layer is prepared, and after carrying out wiring processing and forming metal wiring with a well-known means to mention later, washing processing of this wafer is carried out with this cleaning agent. Next, formation of the veer hole in the 1st mode and formation of metal wiring in the 2nd mode, the washing processing that follows these further are explained concretely.

[0025] First, a desired resist pattern is made to form on the metal wiring layer in a monolayer insulator layer [ in the 1st mode ], or laminating insulator layer top, or the 2nd mode. There are various approaches as the formation approach of this resist pattern, and it is suitably chosen according to a situation. For example, a resist pattern can be formed by applying the solution of a negative mold or a positive type photoresist with a spinner etc., drying, making a resist layer form, and carrying out a development using a suitable developer, after irradiating activity beams of light, such as ultraviolet rays and far ultraviolet rays, with a contraction projection aligner etc. through a predetermined mask subsequently, or irradiating excimer laser light and an X-ray through a mask, or irradiating, scanning an electron ray. Next, dry etching processing is carried out, using as a mask the resist pattern formed by doing in this way. Although there are various approaches in this dry etching

method, the plasma-etching method is mentioned as a typical thing. In this plasma-etching method, as etching gas, although fluorine system gas, such as 4 methane etc. fluoride, is usually used, the class and etching conditions of etching gas are suitably chosen according to the class of object which should be etched. Of this dry etching processing, a veer hole is formed in said 1st mode, and, on the other hand, metal wiring is formed in the 2nd mode.

[0026] In this dry etching processing, after the deposition polymer resulting from etching gas, a resist, a processed layer, etc. forms the interior of a veer hole and its circumference, or metal wiring, generation adhesion is carried out at that side-attachment-wall section etc. subsequently, ashing according [ on this invention and ] to the oxygen plasma as the removal approach of this resist pattern although a resist pattern is removed -- an approach is used preferably. ashing by this oxygen plasma -- the case where an approach adopts the plasma-etching method as the above-mentioned dry etching processing -- the same equipment -- using -- only changing the class of gas -- it is -- dry etching processing and ashing -- since both processings can be carried out, it is economically advantageous. moreover, ashing by this oxygen plasma -- in processing, if 5 - 20 capacity % extent comes out of fluorine system gas comparatively to oxygen gas and it adds to it, removal of the deposition polymer in washing processing of degree process will become very easy. as this fluorine system gas -- CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, and C two F<sub>6</sub> etc. -- it is mentioned. ashing in the case of performing long duration processing for 2 - 5 minutes using this gas -- ashing in the case of performing short-time processing for [ activity top ] 2 - 5 seconds, although processing temperature is about 15-80 degrees C -- processing temperature is about 150-180 degrees C. When temperature is too low, there is a possibility that ashing may not fully advance, and when temperature is too high, metal wiring of a tungsten etc. may corrode.

[0027] next, this oxygen plasma -- ashing -- the deposition polymer generated on the occasion of dry etching processing is removed, performing washing processing using the cleaning agent of said this invention, and maintaining the assignment dimension of veer hole metallurgy group wiring to what was processed. Although washing temperature and washing time amount are suitably selected according to the condition of a deposition polymer, the class of ingredient processed, etc., when about ordinary temperature, for example, 18-30 degrees C, is enough and the removal rate of a deposition polymer is usually too slow, washing processing of the washing temperature may be warmed and carried out to about 40 degrees C. Washing time amount is suitably selected according to the condition of a deposition polymer, a class, washing temperature of the ingredient processed, etc.

[0028] As the washing approach of removing a deposition polymer, the approach immersed in the cleaning agent of this invention in a processed semi-conductor substrate is the simplest, and it is possible to process a lot of substrates at once. In addition, spraying, the regurgitation, or the washing approach dropped continuously or intermittently is used in the shape of a shower in a cleaning agent, adding rotation to this substrate as a sheet art. In any [ of a dipping former and a sheet art ] case, a rinse by ordinary temperature ultrapure water (deionized water, DIW (De-Ionized Water)) is performed, and after washing ends it through desiccation. The deposition polymer which carried out generation adhesion is conventionally removed easily by the interior of a veer hole which was difficult to remove and its circumference, or the side-attachment-wall section of metal wiring, and, moreover, neither a metal membrane nor an insulator layer is corroded by this washing processing. In the 1st mode, a desired semiconductor device is obtained by connecting metal wiring formed in the lower layer of an insulator layer for wiring, and metal wiring formed in the upper layer of said insulator layer through the veer hole defecated by doing in this way. On the other hand, after doing in this way and defecating metal wiring in the 2nd mode, a desired semiconductor device is obtained by forming an interlayer insulation film etc.

[0029]

[Example] Next, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited at all by these examples.

Example 1 drawing 1 is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in this example. After (a) carried out sequential formation of the titanium film 4 which serves as a lower layer metal wiring layer on an interlayer insulation film (non dope CVD oxide film) 5, titanium nitride film 1a, the tungsten film 3, aluminum and the copper alloy film 2, and the titanium

nitride film (antireflection film) 1b, TEOS (tetra-ethoxy silane) layer 8a used as the 2nd interlayer insulation film, the inorganic nature material SOG layer (for flattening) 9, and the structure where sequential formation of the TEOS (tetra-ethoxy silane) layer 8b was carried out further are shown. (b) shows the cross-section structure at the time of forming the resist mask 6 for VIAHO-RU opening processing on 8b in the 2nd interlayer insulation film after film formation of the above (a). (c) removes the field which is not covered with the resist mask 6 in the 2nd interlayer insulation film 8a, 9, and 8b by dry etching, and shows the cross-section structure of the veer hole 10 after carrying out washing processing of the resist which had become a mask further with ashing and an organic solvent. The condition of the deposition polymer 7 which remained in coincidence around the interior of a veer hole is shown.

[0030] After performing washing processing for 5 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device of drawing 1 (c) using the cleaning agent which consists of 4 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 35 % of the weight of dimethylformamides, and 60 % of the weight of water, it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of the front face of the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b which are interlayer insulation films, the non-element material SOG layer 9 used for flattening, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but veer hole 10a by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained. The state diagram was shown in drawing 2.

[0031] It rinsed and dried, after performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device of example of comparison 1 drawing 1 (c) using the cleaning agent which consists of 4 % of the weight of ammonium fluorides, 55 % of the weight of dimethylformamides, and 41 % of the weight of water. Although the deposition polymer was removed completely and defecation was performed as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM) after this, the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b which are interlayer insulation films, the inorganic nature material SOG layer 9 used for flattening, and aluminum and the copper alloy film 2 corroded to coincidence with the cleaning agent, and the configuration of a veer hole became it with abnormalities like 10b. The state diagram was shown in drawing 3.

[0032] Example 2 drawing 4 is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in this example. (a) shows the structure where TEOS (tetra-ethoxy silane) layer 8a used as the 2nd interlayer insulation film was made to form, after carrying out sequential formation of the titanium film 4 which serves as a lower layer metal wiring layer on an interlayer insulation film (non dope CVD oxide film) 5, titanium nitride film 1a, the tungsten film 3, aluminum and the copper alloy film 2, and the titanium nitride film (antireflection film) 1b. (b) shows the cross-section structure at the time of forming the resist mask 6 for veer hole opening processing on TEOS layer 8a used as the 2nd interlayer insulation film after film formation of the above (a). (c) removes the field which is not covered with the resist mask 6 on 2nd interlayer insulation film TEOS (tetra-ethoxy silane) layer 8a by dry etching, and shows further the cross-section structure of the veer hole 10 after carrying out washing processing of the resist which had become a mask with ashing and an organic solvent after dry etching. The condition of the deposition polymer 7 which remained in coincidence around the interior of a veer hole is shown. It rinsed and dried, after performing washing processing for 5 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device of drawing 4 (c) using the cleaning agent which consists of 5 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1.5 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 35 % of the weight of dimethylformamides, and 58.5 % of the weight of water. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of 2nd layer insulator layer TEOS layer 8a, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but veer hole 10a by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained. The state diagram was shown in drawing 5.

[0033] After performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device of example of comparison 2 drawing 4 (c) using the cleaning agent which consists of 5 % of the weight of ammonium fluorides, 35 % of the weight of dimethylformamides, and 60 % of the



weight of water, it dried after rinsing. Although the deposition polymer was removed completely and defecation was performed as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM) after this, TEOS (tetra-ethoxy silane) layer 8a of the 2nd layer insulator layer, and aluminum and the copper alloy film 2 corroded with the cleaning agent, and the configuration of a veer hole became abnormalities like 10b. The state diagram was shown in drawing 6.

[0034] Example 3 drawing 7 is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in this example. (a) shows the structure where sequential formation of the titanium film 4 used as a metal wiring layer, titanium nitride film 1a, the tungsten film 3, aluminum and the copper alloy film 2, and the titanium nitride film 1b was carried out, on an interlayer insulation film (non dope CVD oxide film) 5. (b) shows the cross-section structure at the time of forming the resist mask 6 for metal wiring processing on titanium nitride film 1b used as the antireflection film after film formation of the above (a). (c) shows the cross-section structure condition after metal wiring layer processing which removed the field which is not covered with the resist mask 6 on titanium nitride film 1b by dry etching. It is at this time and the deposition polymer 7 is already generated. (d) shows the cross-section structure of the metal wiring layer after carrying out washing processing of the resist which had become a mask with ashing and an organic solvent after processing of the above (c). With this approach, the deposition polymer 7 which remained on the metal wiring layer side attachment wall shows the condition of not being removed. It rinsed and dried, after performing washing processing for 5 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device of drawing 7 (d) using the cleaning agent which consists of 4 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 2 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 50 % of the weight of dimethylacetamides, and 44 % of the weight of water. As a result of observing with an electron microscope (SEM) after this, the deposition polymer was removed completely and metal wiring by which the corrosion of each formation film was not accepted but processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained further. The state diagram was shown in drawing 7 (e).

[0035] Example 4 drawing 8 is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in this example. (a) shows the structure where sequential formation of the titanium film 4 used as a metal wiring layer, titanium nitride film 1a, and the tungsten film 3 was carried out, on an interlayer insulation film (non dope CVD oxide film) 5. (b) shows the cross-section structure at the time of forming the resist mask 6 for metal wiring processing on the tungsten film 3 after film formation of the above (a). (c) shows the cross-section structure condition immediately after metal wiring processing which removed the field which is not covered with the resist mask 6 on the tungsten film 3 by dry etching. It is at this time and the deposition polymer 7 is already generated. (d) shows the cross-section structure of the metal wiring layer after carrying out washing processing for the resist which had become a mask with ashing and an organic solvent after processing of the above (c). By this art, the deposition polymer 7 which remained on the metal wiring layer side attachment wall shows the condition of not being removed.

[0036] It rinsed and dried, after performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device of drawing 8 (d) using the cleaning agent which consists of 8 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 40 % of the weight of dimethylformamides, and 51 % of the weight of water. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer was removed completely, and the corrosion of each formation film was not accepted further, but metal wiring by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained. The state diagram was shown in drawing 8 (e).

After performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device in example 5 drawing 1 (c) using the cleaning agent which consists of 4 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 5 % of the weight of tetramethyl ammonium formate, 35 % of the weight of dimethylformamides, and 55 % of the weight of water, it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of the front face of the TEOS

(tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, the SOG layer 9, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but the veer hole by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained.

[0037] After performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C using the cleaning agent which consists of 4 % of the weight of ammonium fluorides, 5 % of the weight of tetramethyl ammonium formate, 35 % of the weight of dimethylformamides, and 56 % of the weight of water to the semiconductor device in example of comparison 3 drawing 1 (c), it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer was removed completely and defecated. Moreover, the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, especially the inorganic nature material SOG layer 9 corroded with the cleaning agent.

After performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C to the semiconductor device in example 6 drawing 1 (c) using the cleaning agent which consists of 4 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 5 % of the weight of ammonium acetate, 35 % of the weight of dimethylformamides, and 55 % of the weight of water, it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of the front face of the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, the inorganic nature material SOG layer 9, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but the veer hole by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained.

[0038] After performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C using the cleaning agent which consists of 1 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 0.1 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 10 % of the weight of ammonium acetate, 40 % of the weight of dimethylformamides, and 48.9 % of the weight of water using the semiconductor device in example 7 drawing 1 (c), it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer 7 was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of the front face of the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, the SOG layer 9, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but the veer hole by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained.

[0039] After performing washing processing for 3 minutes at 23 degrees C using 4 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1 % of the weight of 5 ammonium pentaborate, 35 % of the weight of dimethylformamides, 0.05 % of the weight (EP-120A, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make) of the Nonion system surfactants, and the cleaning agent that consists of 59.95 % of the weight of water using the semiconductor device in example 8 drawing 1 (c), it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer 7 was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of the front face of the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, the SOG layer 9, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but the veer hole by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained.

[0040] After performing washing processing for 5 minutes at 23 degrees C using the cleaning agent which consists of 2 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1 % of the weight of boric-acid tetramethylammonium, 70 % of the weight of dimethylacetamides, and 27 % of the weight of water using the semiconductor device in example 9 drawing 1 (c), it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer 7 was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of the front face of the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, the SOG layer 9, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but the veer hole by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained.

[0041] After performing washing processing for 3 minutes at 23 degrees C using 2 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 1 % of the weight of boric-acid tetramethylammonium, 70 % of the weight of

dimethylacetamides, 0.05 % of the weight (EP-120A, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make) of the Nonion system surfactants, and the cleaning agent that consists of 26.95 % of the weight of water using the semiconductor device in example 10 drawing 1 (c), it dried after rinsing. Then, as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), the deposition polymer 7 was removed completely and defecated. Moreover, the corrosion of the front face of the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, the SOG layer 9, and the aluminum and the copper alloy film 2 was not accepted at all, but the veer hole by which processing formation was carried out as the assignment dimension was obtained.

[0042] After performing washing processing for 10 minutes at 23 degrees C using the cleaning agent which consists of 4 % of the weight of ammonium fluorides which are the cleaning agent for semiconductor device manufacture of this invention, 5 % of the weight of ammonium acetate, 35 % of the weight of dimethylformamides, and 56 % of the weight of water using the semiconductor device in example of comparison 4 drawing 1 (c), it dried after rinsing. Then, although the deposition polymer 7 was completely removed as a result of observing with a scanning electron microscope (SEM), and it defecated, the TEOS (tetra-ethoxy silane) layers 8a and 8b, especially the inorganic nature material SOG layer 9 corroded with the cleaning agent.

[0043]

[Effect of the Invention] It is removable, maintaining the veer hole dimension of assignment of the deposition polymer which carried out generation adhesion on the outskirts of the interior of a veer hole by the etching gas, the resist mask, and the processed layer which are used by using the cleaning agent of this invention at the time of dry etching. Moreover, it can remove, without the deposition polymer which carries out generation adhesion also corroding the formation film of a metal wiring material and others on the side attachment wall, when carrying out processing formation of the metal wiring by dry etching.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in an example 1.

[Drawing 2] In an example 1, it is the state diagram with which the veer hole was formed.

[Drawing 3] In the example 1 of a comparison, it is the state diagram with which the veer hole was formed.

[Drawing 4] It is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in an example 2.

[Drawing 5] In an example 2, it is the state diagram with which the veer hole was formed.

[Drawing 6] In the example 2 of a comparison, it is the state diagram with which the veer hole was formed.

[Drawing 7] It is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in an example 3.

[Drawing 8] It is the explanatory view of the production process of the semiconductor device in an example 4.

### [Description of Notations]

- 1a: Titanium nitride film
- 1b: Titanium nitride film (antireflection film)
- 2 : Aluminum and Copper Alloy Film
- 3 : Tungsten Film
- 4 : Titanium Film
- 5 : Interlayer Insulation Film (Non Dope CVD Oxide Film)
- 6 : Resist Mask
- 7 : Deposition Polymer
- 8a: TEOS layer
- 8b: TEOS layer
- 9 : SOG Layer
- 10 : Deposition Polymer Adhesion Veer Hole
- 10a: The veer hole after washing
- 10b: The veer hole after washing

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

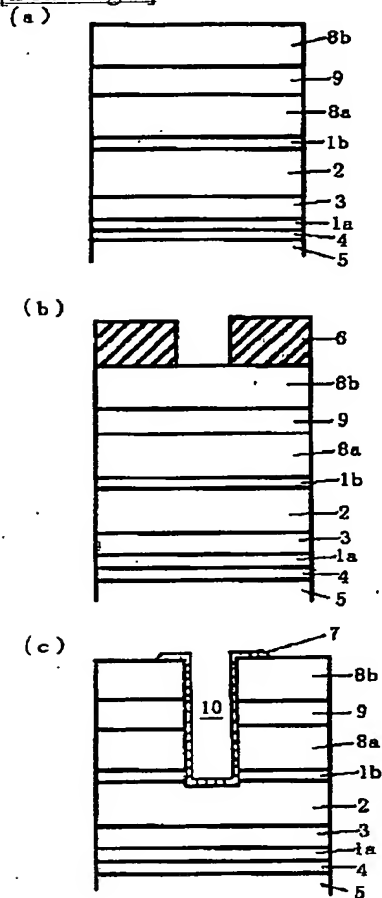
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

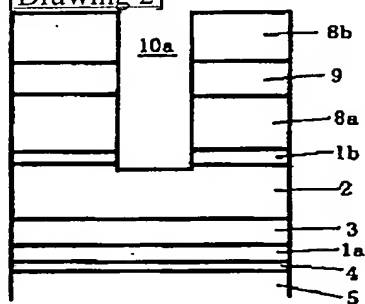
DRAWINGS

---

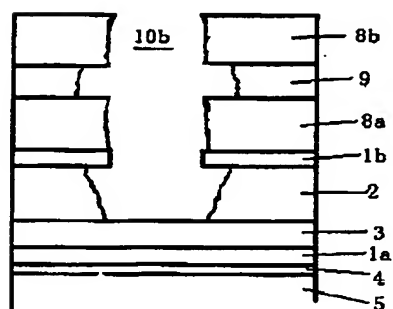
[Drawing 1]



[Drawing 2]

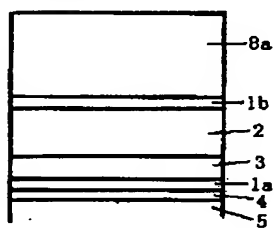


[Drawing 3]

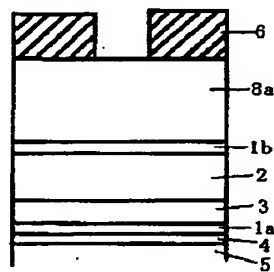


[Drawing 4]

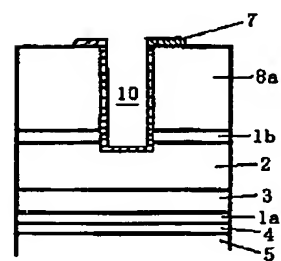
(a)



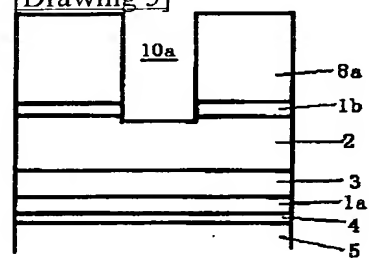
(b)



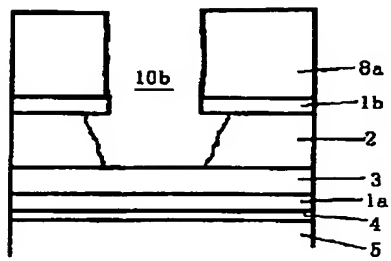
(c)



[Drawing 5]

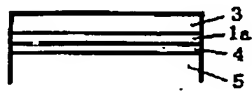


[Drawing 6]

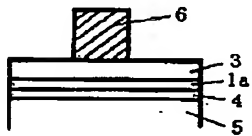


[Drawing 8]

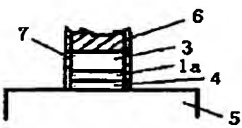
(a)



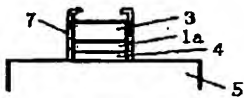
(b)



(c)



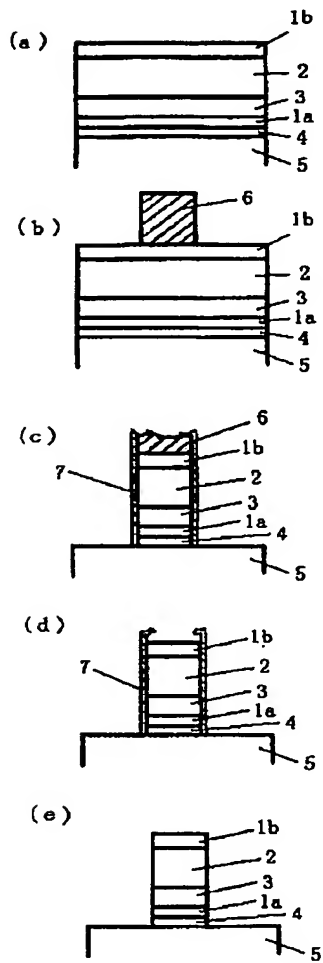
(d)



(e)



[Drawing 7]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323394

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C11D 7/32  
 C11D 7/10  
 C11D 7/50  
 C11D 7/60  
 H01L 21/3065  
 H01L 21/304  
 H01L 21/3213

(21)Application number : 10-132228

(71)Applicant : TEXAS INSTR JAPAN LTD  
 MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 14.05.1998

(72)Inventor : GOTO HIDETO  
 MATSUI TAKESHI  
 NIBUYA TAKAYUKI  
 AOYAMA TETSUO  
 MARUYAMA TAKEHITO  
 KARITA TETSUYA  
 ABE KOJIRO  
 ISHIHARA FUKUSABURO  
 SOTOAKA RYUJI

(54) DETERGENT FOR PREPARING SEMICONDUCTOR ELEMENT AND PREPARATION OF SEMICONDUCTOR ELEMENT USING SAME

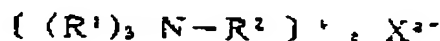
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent capable of effectively removing deposited polymers formed on dry-etching of a via hole and metal wiring formed on a semiconductor substrate in a process for the production of semiconductor elements, which comprises an aqueous solution containing a fluorine-containing compound, a borate salt and a water-soluble organic solvent.

SOLUTION: For example, there are employed ammonium fluoride as a fluorine-containing compound (A), ammonium pentaborate as a borate salt (B) and dimethyl formamide as a water-soluble organic solvent (C).

Usually the titled detergent comprises 0.1-15 wt.% of the Z ~ [COONH<sub>4</sub>], (R<sup>3</sup>)<sub>n</sub>], component A, 0.1-15 wt.% of the component B and 5-80 wt.% of the component C. Further is added a quaternary ammonium salt of formula I or an ammonium salt and/or an amine salt of an organic carboxylic acid of formula II.

In the formulae, R<sup>1</sup> is 1-4C alkyl; R<sup>2</sup> is 1-4C alkyl or hydroxyalkyl; X<sup>a-</sup> is an inorganic or organic anion; Z is H or 1-18C hydrocarbon; R<sup>3</sup> is 1-4C alkyl or 2-4C hydroxyalkyl; n is 0-3; and m is 1-4.



I

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323394

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 1 1 D	7/32	C 1 1 D 7/32
	7/10	7/10
	7/50	7/50
	7/60	7/60
H 0 1 L	21/3065	H 0 1 L 21/304
		6 4 7 A
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-132228

(22) 出願日 平成10年(1998)5月14日

(71) 出願人 390020248

日本テキサス・インスツルメンツ株式会社  
東京都新宿区西新宿6丁目24番1号 西新宿三井ビル

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 後藤 日出人

茨城県稲敷郡美浦村木原2350 日本テキサス・インスツルメンツ株式会社超L S I 技術開発センター内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

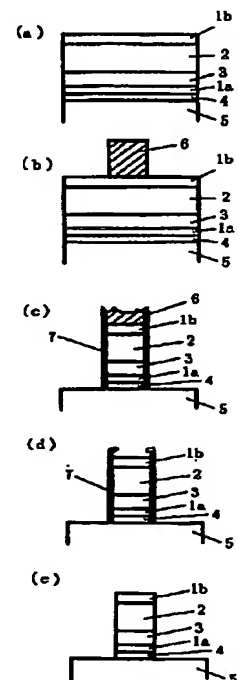
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子製造用洗浄剤及びそれを用いた半導体素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ヴィアホール及び金属配線をドライエッチングで形成加工する際に、ヴィアホール内部及び周辺、金属配線の側壁などに付着した堆積ポリマーを、それぞれの指定寸法を損なうことなく、効果的に除去する半導体素子製造用洗浄剤、及びそれを用いた半導体素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤、及び場合により (D) 特定の第四級アンモニウム塩又は (D') 特定の有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤、並びにドライエッチング加工により形成されたヴィアホール又は金属配線を上記洗浄剤で洗浄処理し、ヴィアホールの内部やヴィアホール、金属配線の周辺に付着した堆積ポリマーを除去する半導体素子の製造方法である。

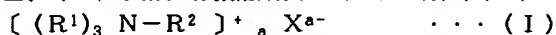




## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩及び(C) 水溶性有機溶剤を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項2】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤及び(D) 一般式(I)



(式中、 $R^1$  は炭素数1～4のアルキル基を示し、3つ  
 $Z-[COONH_4]_n$

(式中、Zは水素原子又は1～4個の炭素数1～18の炭化水素基を示し、 $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を示し、nは0～3の整数を示し、mは1～4の整数を示す。なお $R^3$ が複数ある場合、複数の各 $R^3$  はたがいに同一でも異なっているもよい。)で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び/又は有機カルボン酸アミン塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項4】 さらに、(E) 界面活性剤を含有する請求項1、2又は3記載の半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項5】 半導体基板上に絶縁膜を形成し、前記絶縁膜を所定のパターンにドライエッチングにより形成した後、請求項1～4のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項6】 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜を形成し、更に絶縁膜を堆積形成し、前記絶縁膜にビアホールをドライエッチングにより形成した後、請求項1～4のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

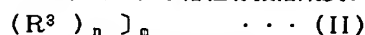
【請求項7】 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜をドライエッチングにより形成した後、請求項1～4のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項8】 前記絶縁膜は、熱酸化による酸化ケイ素膜である絶縁膜構造、CVD法により形成される酸化ケイ素膜の一層以上を持つ絶縁膜構造、CVD法により形成される酸化ケイ素膜上にスピノングラス(SOG)膜を積層し、更に前記酸化ケイ素膜を一層以上持つ積層絶縁膜、またはCVD法により形成される酸化ケイ素膜上にスピノングラス(SOG)膜を積層し、更に前記酸化ケイ素膜を一層以上積層した後、窒化シリコン膜を積層した積層絶縁膜構造のいずれかの一つからなる前記請求項5又は6記載の半導体素子の製造方法。

【請求項9】 前記金属または半導体からなる配線膜は、それぞれタングテン、タングステン合金、チタン、チタン合金、窒化チタン、アルミニウム、アルミニウム合金のうちいずれか一つ以上、または、リンまたはボロンのドーパ量が $1.0^{20} \sim 1.0^{22} \text{atm/cm}^3$ である単結晶シリコンまたは多結晶シリコンの中いずれか一つ以上からなる前記請求項6又は7記載の半導体素子の製造方法。

の $R^1$  はたがいに同一でも異なっているもよく、 $R^2$  は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。 $X^{a-}$  は無機又は有機の陰イオンを示し、aは該陰イオンの価数を示す。)で表される第四級アンモニウム塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤。

【請求項3】 (A) 含フッ素化合物、(B) ホウ酸塩、(C) 水溶性有機溶剤及び(D') 一般式(II)



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子製造用洗浄剤及びそれを用いた半導体素子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体素子製造工程において、半導体基板上に設けられるビアホール(下層金属配線層と上層金属配線層を接続するために絶縁膜(層間絶縁膜ともいう)に設けられる貫通孔)及び金属配線を、ドライエッチングで形成加工する際に、ビアホール内部及び周辺、あるいは金属配線の側壁などに生成付着する堆積ポリマーを、それぞれの指定寸法を損なうことなく効果的に除去するための洗浄剤、及びこの洗浄剤を用いて、上記堆積ポリマーを除去し、高品質の半導体素子を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子、例えば超大規模集積回路(ULSI)にあつては、回路の形成のために要求される加工寸法が、 $0.5 \mu\text{m}$ もしくはそれ以下という極めて微細で厳しい値になっている。このような厳しい加工寸法が要求されている中であつて、ドライエッチング技術の導入は不可欠である。ところが、このドライエッチングにおいては、エッチングの進行に伴い、エッチングに用いるガスの成分をはじめ、レジストを含む被パターン層の構成成分等が含まれる堆積ポリマーが、形成加工された領域に堆積することが知られている。このような堆積ポリマーが、特にビアホール内部及びその周辺部に残存すると、ビアホールを介して下層金属配線層と上層金属配線層を接続する際、接触抵抗の増大を招いたり、その密着性が不良になるなど、半導体素子の信頼性に多大な悪影響を及ぼすおそれがある。したがって、この堆積ポリマーは充分に除去する必要がある。

【0003】上記堆積ポリマーを除去する方法としては、従来、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理剤などを用いて洗浄することにより達成することが知られていた。しかしながら、この方法では、例えば下層金属配線素材として、シリコン、タングステン、タングステン・チタン合金、窒化チタン等のように、フッ素化合物に対して比較的耐食性のある配線素材を使用した場合は有効であるが、アルミニウムやアルミニウムに銅成分を含有する金属配線素材などのように、フッ素化合物に対して比較的耐食性のない素材

を使用した場合、それら金属配線素材を著しく腐食、溶解することとなり、ビアホールを介して下層金属配線層と上層金属配線層を接続する際接続不可能となり、電氣的信頼性が全く得られないこととなる。

【0004】さらに、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理剤を用いた場合、ビアホールを形成する絶縁膜を腐食し、設定されたホールサイズの拡張を招いてしまうおそれがある。特に近年平坦化もしくは低誘電率化を目的として汎用されつつある絶縁膜の一種であるSOG（スピノングラス）膜（有機性素材・無機性素材のいずれか、あるいはその両方）は、フッ素化合物と著しく反応し腐食されることが知られている。また、アルカノールアミン類を主剤としたレジスト剥離剤（特開昭64-88548号公報、特開平6-222573号公報など）やアルカノールアミン類を主剤とし還元剤を助剤とするレジスト剥離剤（特開平4-289866号公報、特開平6-266119号公報など）などを用いて堆積ポリマーを除去する方法もあるが、これら従来のレジスト剥離剤は加熱しなければならない場合が多く、その際レジスト剥離剤により、金属配線素材や絶縁膜が腐食されるなどの問題も発生している。

【0005】以上のことから、ビアホール内部にSOG膜やアルミニウム及びアルミニウム中に銅成分を含有する金属配線素材が露呈し、その内部及び周辺に体積ポリマーが生成付着している場合において、有効な洗浄方法がこれまで見出されていないのが実状であった。一方、アルミニウム及びアルミニウムに銅成分を含有する金属配線素材をドライエッチングで形成加工する際にも、堆積ポリマーが、配線層側壁部に生成付着する。このようにして付着した堆積ポリマーも、ビアホール同様、除去が困難である上、ポリマー中に取り込まれた塩素ラジカルやイオンが、エッチング処理終了後、大気中に放置されることにより吸湿した水分と反応して酸を生成するため、金属配線素材が腐食され、その結果、断線や断線にともなう短絡など、多大の悪影響を及ぼすこととなる。

【0006】このような金属配線素材の腐食を防止する方法として、例えばドライエッチング終了後に超純水による洗浄処理を行うことにより、該ラジカルやイオンを洗い流す方法が知られている。しかしながら、この方法においては、側壁部に付着した堆積ポリマーを除去できない上、堆積ポリマー中に残存するラジカルやイオンを完全に除去することが極めて困難であって、金属配線素材に腐食が発生する危険性は常に存在する。さらに、チタンやタングステン層をドライエッチングした際に生成する堆積ポリマーについても、その除去は困難であり、フッ化水素酸やフッ化水素酸とフッ化アンモニウムを含有する処理剤を用いて洗浄処理を行えば、堆積ポリマーの除去は可能ではあるが、この場合、タングステン、チ

タン、もしくはそれらの合金、チタン・タングステン合金、窒化チタン等は、フッ素化合物に対して比較的耐食性が良好であるものの、完全ではないため、例えば金属配線層の部分腐食等により、パターン剥離などが生じ、電氣的信頼性が損なわれるおそれがある。またこの堆積ポリマーを放置しておくと、次工程で堆積させた膜の圧力などにより、隣接する配線が堆積ポリマーにより接触し、短絡や配線異常の原因となる。

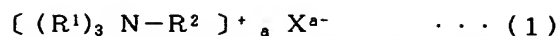
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術における問題点を解消し、ビアホールなどのホールパターンの拡張を防止して設定通りの寸法に維持しつつ、その周辺に生成付着した堆積ポリマーを除去しうる上、金属配線を加工形成した際に、その側壁部に生成付着した堆積ポリマーも十分に除去でき、しかも各種酸化ケイ素膜、SOG膜、窒化ケイ素膜、あるいはケイ素及び各種金属配線素材に対する腐食防止性に優れた半導体素子製造用洗浄剤、及びこの洗浄剤を用いて、前記加工領域を洗浄処理する半導体素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

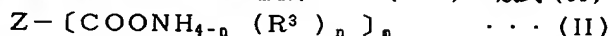
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、洗浄剤として、含フッ素化合物と、ホウ酸塩と水溶性有機溶剤とを含有する水溶液を用いることにより、さらには含フッ素化合物と、ホウ酸塩、水溶性有機溶剤と特定の第四級アンモニウム塩又は特定の有機カルボン酸のアンモニウム塩やアミン塩を含有する水溶液を用いることにより、ドライエッチング処理の際に生じる堆積ポリマーを、各種酸化ケイ素膜、SOG膜、窒化ケイ素膜、あるいはケイ素及び各種金属配線素材を腐食することなく、容易に除去しうることを見出した。そして、特に従来、除去が困難であったビアホール内部及びその周辺に生成付着した堆積ポリマーを、指定のビアホール寸法に維持しつつ、容易に除去しうることから、また金属配線を加工形成した後、その側壁部に生成付着した堆積ポリマーを容易に除去しうることから、ビアホール形成工程においては、ビアホール近傍の汚染がなくなり清浄化されるので、金属配線層の接続が十分に達成されること、一方、金属配線形成工程においては、金属配線層側壁部の堆積ポリマーが除去されるので、腐食のない配線が形成され、高品質の信頼度の高い半導体素子が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】すなわち、本発明は、（１）（Ａ）含フッ素化合物、（Ｂ）ホウ酸塩及び（Ｃ）水溶性有機溶剤を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤（以下、洗浄剤Ⅰと称する。）、（２）（Ａ）含フッ素化合物、（Ｂ）ホウ酸塩、（Ｃ）水溶性有機溶剤及び（Ｄ）一般式（Ⅰ）



(式中、 $R^1$  は炭素数1～4のアルキル基を示し、3つの $R^1$  はたがい同一でも異なってもよく、 $R^2$  は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。 $X^{a-}$  は無機又は有機の陰イオンを示し、 $a$  は該陰



(式中、 $Z$  は水素原子又は1～4個の炭素数1～18の炭化水素を基を示し、 $R^3$  は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を示し、 $n$  は0～3の整数を示し、 $m$  は1～4の整数を示す。なお $R^3$  が複数ある場合、複数の各 $R^3$  はたがい同一でも異なってもよい。) で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び/又は有機カルボン酸アミン塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤(以下、洗浄剤II I と称する。)、

【0010】(4) 半導体基板上に絶縁膜を形成し、前記絶縁膜を所定のパターンにドライエッチングにより形成した後、上記(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法。(5) 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜を形成し、更に絶縁膜を堆積形成し、前記絶縁膜にビアホールをドライエッチングにより形成した後、上記(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法、及び(6) 半導体基板上に所定のパターンに金属または半導体からなる配線膜をドライエッチングにより形成した後、上記(1)、(2)、(3)のいずれかに記載の洗浄剤で洗浄処理することを特徴とする半導体素子の製造方法、を提供するものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄剤(I)、(II)及び(III)においては、それぞれ(A)成分として、含フッ素化合物が用いられる。この含フッ素化合物としては、例えばフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、フッ化テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。この(A)成分の含フッ素化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は0.1～15重量%の範囲である。この量が0.1重量%未満では堆積ポリマーの除去速度が遅くて好ましくなく、また、15重量%を超えると配線材料が腐食されやすくなる傾向が見られる。堆積ポリマーの除去速度及び配線材料の腐食抑制のバランスなどの面から、この含フッ素化合物の好ましい含有量は0.5～10重量%の範囲である。

【0012】本発明の洗浄剤(I)、(II)及び(III)においては、それぞれ(B)成分としてホウ酸塩が用い

イオンの価数を示す。)で表される第四級アンモニウム塩を含有する水溶液からなる半導体素子製造用洗浄剤(以下、洗浄剤IIと称する。)、(3)(A)含フッ素化合物、(B)ホウ酸塩、(C)水溶性有機溶剤及び(D')一般式(II)

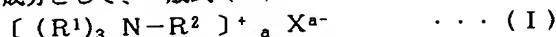
られる。このホウ酸塩としては、例えばメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等のホウ酸アンモニウム類、さらにはホウ酸モノメチルアンモニウム、ホウ酸モノエチルアンモニウム、ホウ酸ジメチルアンモニウム、ホウ酸ジエチルアンモニウム、ホウ酸トリメチルアンモニウム、ホウ酸トリエチルアンモニウム、ホウ酸テトラメチルアンモニウム、ホウ酸テトラエチルアンモニウム等が挙げられる。この(B)成分のホウ酸塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は0.1～15重量%の範囲である。この量が0.1重量%未満ではSOG膜の腐食抑制効果が十分に発揮されないおそれがあり、また15重量%を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向がみられる。SOG膜の腐食抑制効果及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、このホウ酸塩の好ましい含有量は0.1～10重量%の範囲である。

【0013】本発明の洗浄剤(I)、(II)及び(III)においては、それぞれ(C)成分として水溶性有機溶剤が用いられる。この水溶性有機溶剤としては、例えばホルムアミド；N-メチルホルムアミド；N-ジメチルホルムアミド；N,N-ジメチルアセトアミド；N-メチルピロリドンなどのアミド類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、さらにはジメチルスルホキシド、スルホランなどの硫黄化合物類などが挙げられる。この

(C)成分の水溶性有機溶剤は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は5～80重量%の範囲である。この量が5重量%未満では配線材料が腐食されやすく、かつ洗浄剤の粘度が高くなって、作業性が悪くなるおそれがある。また、80重量%を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向が見られる。配線材料の腐食抑制、粘度、堆積ポリマーの除去速度などの面から、この有機溶剤の好ましい含有量は10～70重量%の範囲である。

【0014】本発明の洗浄剤(II)においては、前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分と共に、(D)

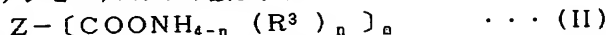
成分として、一般式 (I)



で表される第四級アンモニウム塩が用いられる。

【0015】この一般式 (I) において、 $R^1$  は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、このアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基及び *tert*-ブチル基が挙げられる。また、3つの  $R^1$  はたがい同一でもよく、異なってもよい。一方、 $R^2$  は炭素数 1~4 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、これらは直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、上記  $R^1$  として例示したものと同一ものを挙げる事ができる。また、ヒドロキシアルキル基の例としては、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。さらに、 $X^a$  は無機又は有機陰イオンを示し、 $a$  はこの陰イオンの価数を示す。無機陰イオンの例としては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、リン酸イオンなどが挙げられ、有機陰イオンの例としては、ギ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、酪酸イオン、シュウ酸イオン、マロン酸イオン、マイレン酸イオン、フマル酸イオン、シトラコン酸イオン、安息香酸イオン、トルイル酸イオン、フタル酸イオン、アクリル酸イオン、メチル硫酸イオンなどが挙げられる。

【0016】上記一般式 (I) で表される第四級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウム炭酸水素塩、テトラメチルアンモニウム炭酸塩、テトラメチルアンモニウムギ酸塩、テトラメチルアンモニウム酢酸塩、テトラメチルアンモニウムプロピオン酸塩、テトラメチルアンモニウムリン酸塩、テトラメチルアンモニウム硫酸塩、テトラメチルアンモニウムシュウ酸塩、テ



で表される有機カルボン酸アンモニウム塩及び/又は有機カルボン酸アミン塩が用いられる。

【0018】この一般式 (II) において、 $Z$  は水素原子又は 1~4 価の炭素数 1~18 の炭化水素基、例えば飽和又は不飽和の脂肪族基、飽和又は不飽和の脂環式基及び芳香族基を示す。上記飽和又は不飽和の脂肪族基の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘプタン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、オレイン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸などのカルボン酸類からカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。また、上記飽和又は不飽和の脂環式基の例としては、シクロヘキサンモノカルボン酸；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸；シクロ

トラメチルアンモニウムマロン酸塩、テトラメチルアンモニウムマレイン酸塩、テトラメチルアンモニウムフマル酸塩、テトラメチルアンモニウムシトラコン酸塩、テトラメチルアンモニウム安息香酸塩、テトラメチルアンモニウムトルイル酸塩、テトラメチルアンモニウムフタル酸塩、テトラメチルアンモニウムアクリル酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム炭酸水素塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム炭酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムギ酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム酢酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム安息香酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムフタル酸塩、テトラエチルアンモニウム炭酸水素塩、テトラエチルアンモニウム炭酸塩、テトラエチルアンモニウムギ酸塩、テトラエチルアンモニウム酢酸塩、テトラプロピルアンモニウムギ酸塩、テトラプロピルメチルアンモニウム酢酸塩、テトラブチルアンモニウムギ酸塩、テトラブチルアンモニウム酢酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムリン酸塩、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム硫酸塩などが挙げられる。

【0017】この (D) 成分の第四級アンモニウム塩は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は 1~30 重量%の範囲である。この量が 1 重量%未満では配線材料が腐食されやすく、また、30 重量%を越えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向が見られる。配線材料の腐食抑制及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、この第四級アンモニウム塩の好ましい含有量は 2~20 重量%の範囲である。一方、本発明の洗浄剤 (III) においては、前記 (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分と共に、(D') 成分として、一般式 (II)

ヘキサン-1, 2-ジカルボン酸；テトラヒドロ安息香酸塩；テトラヒドロフタル酸；1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸などのカルボン酸類からカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。さらに、上記芳香族基の例としては、安息香酸、トルイル酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸などのカルボン酸類のカルボキシル基を除いた残基が挙げられる。 $R^3$  は炭素数 1~4 のアルキル基又は炭素数 2~4 のヒドロキシアルキル基を示し、これらのアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。このようなアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基及び *tert*-ブチル基が挙げられ、また、ヒドロキシアルキル基の例としては、2-ヒドロキ

シエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基などが挙げられる。またnは0~3の整数、mは1~4の整数を示し、上記R<sup>3</sup>が複数ある場合、複数のR<sup>3</sup>はたがいに同一でも異なってもよい。

【0019】このような一般式(II)で表される有機カルボン酸アンモニウム塩としては、例えばギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、吉草酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニウム、ラウリル酸アンモニウム、パルミチン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、アクリル酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、フマル酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、トリル酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム、トリメリット酸アンモニウム、ピロメリット酸アンモニウムなどが挙げられる。一方、該一般式(II)で表される有機カルボン酸アミン塩としては、例えばギ酸モノメチルアミン、ギ酸ジメチルアミン、ギ酸トリメチルアミン、酢酸モノメチルアミン、酢酸ジメチルアミン、酢酸トリメチルアミン、安息香酸モノメチルアミン、安息香酸ジメチルアミン、安息香酸トリメチルアミン、安息香酸モノエチルアミン、安息香酸ジエチルアミン、安息香酸トリエチルアミン、ギ酸エタノールアミン、酢酸エタノールアミン、プロピオン酸エタノールアミン、安息香酸エタノールアミンなどが挙げられる。この(D')成分の有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩は単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は1~30重量%の範囲である。この量が1重量%未満では配線材料が腐食されやすく、また30重量%を超えると堆積ポリマーの除去速度が遅くなる傾向が見られる。配線材料の腐食抑制及び堆積ポリマーの除去速度のバランスなどの面から、この有機カルボン酸アンモニウム塩や有機カルボン酸アミン塩の好ましい含有量は2~20重量%の範囲である。また、本発明の洗浄剤においては、所望により、上記(D)成分と(D')成分を組み合わせ用いることができる。この場合、(D)成分と(D')成分との合計含有量が、上記理由から1~30重量%、好ましくは2~20重量%の範囲になるように用いるのが有利である。

【0020】さらに、本発明の洗浄剤(I)、(II)及び(III)においては、堆積ポリマーの除去速度を向上させる目的で、所望により、それぞれ(E)成分として、界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシ

エチレンアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどの陰イオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アミノキシドなどの陽イオン性界面活性剤、アルキルベタイン、置換イミダゾリニウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アセチレンアルコール、アルキルポリオキシエチレンリン酸エステル、アリールポリオキシエチレンリン酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドなどの非イオン性界面活性剤、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキル第四級アンモニウム塩、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステルなどのフッ素系界面活性剤、アルキレンオキシド鎖含有オルト珪酸アルキルエステル、アルキレンオキシド鎖含有ポリ珪酸アルキルエステルなどのシリコン系界面活性剤などが挙げられる。

【0021】本発明の洗浄剤(I)、(II)及び(III)においては、この界面活性剤は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その含有量は特に制限はなく、状況に応じて適宜選定されるが、通常は0.001~1重量%の範囲である。この含有量が0.001重量%未満では堆積ポリマーの除去速度の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、また1重量%を超えるとその量の割には堆積ポリマーの除去速度の向上効果があまり認められず、むしろ経済的に不利となる。堆積ポリマーの除去速度の向上効果及び経済性などの面から、この界面活性剤の好ましい含有量は0.01~0.5重量%の範囲である。このようにして得られた本発明の半導体素子製造用洗浄剤は、半導体素子製造工程において、ヴィアホールなどのホールパターンの拡張を防止して設定通りの寸法に維持しつつ、その周辺に生成付着した堆積ポリマーを除去しうる上、金属配線を加工形成した際に、側壁部に生成付着した堆積ポリマーも充分に除去でき、しかも各種酸化ケイ素、SOG膜、窒化ケイ素膜、あるいはケイ素及び各種金属配線素材に対する腐食防止性に優れるものである。

【0022】次に、本発明の半導体素子の製造方法について説明する。本発明の半導体素子の製造方法は、二つの態様があり、第1の態様は、半導体基板上に下層金属配線層を設け、配線加工したのち、その上に酸化ケイ素膜、SOG膜及び窒化ケイ素膜の中から選ばれた少なく



とも一種を含む単層絶縁膜又は積層絶縁膜を形成し、次いでヴィアホールを形成したのち、この半導体基板を、前記洗浄剤で洗浄処理する方法である。一方、第2の態様は、半導体素子の製造において、金属配線を形成させるに際し、金属配線層を設け、配線加工して金属配線を形成したのち、この半導体基板を前記洗浄剤で洗浄処理する方法である。

【0023】第1の態様においては、まず半導体基板上に下層金属配線層を設ける。この際、半導体基板としては、従来半導体素子の製造において慣用されているもの、例えば半導体基板として、シリコンウエハーに酸化ケイ素膜などの絶縁膜を形成した上に下層金属配線層を形成して使用される。このとき絶縁膜下には能動素子や受動素子などが形成されている場合もある。また、下層金属配線層の形成は、例えばタングステンやチタン、もしくはそれらの合金、窒化チタン、又はアルミニウム及びアルミニウムに銅成分を含有する合金などからなる金属配線素材を用い、用途に応じて単層あるいは積層状の金属膜を形成することにより、行われる。この金属膜は例えば真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法（化学的气相蒸着法）などによって形成することができる。

【0024】次いで、この下層金属配線層を、後述する公知の手段によって配線加工したのち、その上に、CVD法による酸化ケイ素膜（BPSGもしくはノンドープCVD酸化ケイ素膜からなる単層膜、あるいは1種以上のCVD酸化ケイ素膜を含む積層膜）からなる絶縁膜、あるいはCVD酸化ケイ素膜と平坦化に用いるSOG（無機性素材又は有機性素材のいずれか、あるいはその両方）膜双方を少なくとも含む積層絶縁膜、あるいはCVD酸化ケイ素膜とSOG膜と窒化ケイ素膜のいずれかを少なくとも含む積層絶縁膜を形成する。次に、この単層絶縁膜又は積層絶縁膜にヴィアホールを形成したのち、このウエハーを該洗浄剤で洗浄処理するが、その具体的な態様については後で説明する。一方、第2の態様においては、例えばタングステンやチタン、もしくはそれらの合金、窒化チタン、又はアルミニウム及びアルミニウムと銅成分を含む合金などから成る金属配線素材を用い、用途に応じて単層あるいは積層状の金属膜を、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などによって形成して、金属配線層を設け、後述する公知の手段により、配線加工して金属配線を形成したのち、このウエハーを該洗浄剤で洗浄処理する。次に、第1の態様におけるヴィアホールの形成及び第2の態様における金属配線の形成、さらに、これらに続く洗浄処理などについて、具体的に説明する。

【0025】まず、第1の態様における単層絶縁膜又は積層絶縁膜上に、あるいは第2の態様における金属配線層上に、所望のレジストパターンを形成させる。このレジストパターンの形成方法としては様々な方法があり、状況に応じて適宜選ばれる。例えば、ネガ型又はポジ型

フォトリソの溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥してレジスト層を形成させ、次いで、紫外線や遠紫外線などの活性光線を所定のマスクを介して、縮小投影露光装置などにより照射するか、マスクを介してエキシマレーザ光やX線を照射するか、あるいは電子線を走査しながら照射したのち、適当な現像液を用いて現像処理することにより、レジストパターンを形成することができる。次に、このようにして形成されたレジストパターンをマスクとしてドライエッチング処理する。このドライエッチング法には様々な方法があるが、代表的なものとしてはプラズマエッチング法が挙げられる。このプラズマエッチング法においては、エッチングガスとして、四フッ化メタンなどのフッ素系ガスが通常用いられるが、エッチングガスの種類やエッチング条件は、エッチングすべき対象物の種類に応じて適宜選ばれる。このドライエッチング処理により、前記第1の態様においてはヴィアホールが形成され、一方、第2の態様においては金属配線が形成される。

【0026】このドライエッチング処理においては、エッチングガス、レジスト及び被加工層などに起因する堆積ポリマーがヴィアホール内部およびその周辺、あるいは金属配線を形成した後にその側壁部などに生成付着する。次いで、レジストパターンを除去するが、本発明においては、このレジストパターンの除去方法として、酸素プラズマによる灰化方法が好ましく用いられる。この酸素プラズマによる灰化方法は、上記ドライエッチング処理にプラズマエッチング法を採用する場合、同一装置を用い、ガスの種類を変えるだけで、ドライエッチング処理と灰化処理の両方を実施できるので、経済的に有利である。またこの酸素プラズマによる灰化処理において、酸素ガスにフッ素系ガスを5～20容量%程度の割合で添加すると、次工程の洗浄処理における堆積ポリマーの除去が極めて容易となる。このフッ素系ガスとしては、例えば $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ などが挙げられる。このガスを用いて2～5分の長時間処理を行う場合の灰化処理温度は15～80℃程度であるが、作業上2～5秒間の短時間処理を行う場合の灰化処理温度は150～180℃程度である。温度が低すぎると灰化が十分に進行しないおそれがあり、温度が高すぎるとタングステンなどの金属配線が腐食することがある。

【0027】次に、この酸素プラズマにより灰化処理したのち、前記本発明の洗浄剤を用いて洗浄処理を施し、ヴィアホールや金属配線の指定寸法を維持しながら、ドライエッチング処理の際に生成した堆積ポリマーを除去する。洗浄温度及び洗浄時間は、堆積ポリマーの状態や加工される材料の種類などに応じて適宜選定されるが、洗浄温度は通常、常温、例えば18～30℃程度で充分であり、また、堆積ポリマーの除去速度が遅すぎる場合は、40℃程度まで加温して洗浄処理してもよ

い。洗浄時間は、堆積ポリマーの状態や加工される材料の種類及び洗浄温度などに応じて適宜選定される。

【0028】堆積ポリマーを除去する洗浄方法としては、本発明の洗浄剤に、被処理半導体基板を浸漬する方法が最も簡便で、一度に多量の基板を処理することが可能である。この他、枚葉処理方法として該基板に回転を加えながら、洗浄剤をシャワー状に噴霧、吐出又は連続的あるいは間欠的に滴下する洗浄方法などが用いられる。洗浄後は浸漬方法、枚葉処理方法のいずれの場合も常温超純水（脱イオン水、DIW（De-Ionized Water））によるすすぎを行い、乾燥を経て終了する。この洗浄処理により、従来除去が困難であったビアホール内部およびその周辺、あるいは金属配線の側壁部などに生成付着した堆積ポリマーが容易に除去され、しかも、金属膜や絶縁膜が腐食されることがない。第1の態様においては、このようにして清浄化されたビアホールを介して、絶縁膜の下層に配線用に形成される金属配線と前記絶縁膜の上層に形成される金属配線とを接続することにより、所望の半導体素子が得られる。一方、第2の態様においては、このようにして金属配線を清浄化したのち、例えば層間絶縁膜などを形成することにより、所望の半導体素子が得られる。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

図1はこの実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。(a)は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上に下層金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3、アルミニウム・銅合金膜2、窒化チタン膜（反射防止膜）1bを順次形成させた後、第2層間絶縁膜となるTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、無機性素材SOG層（平坦化用）9、さらにTEOS（テトラエトキシシラン）層8bを順次形成させた構造を示す。(b)は、上記(a)の膜形成の後、第2層間絶縁膜における8b上に、ビアホール開口加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。(c)は、第2層間絶縁膜8a、9、8bにおけるレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除き、さらにマスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理した後のビアホール10の断面構造を示す。同時にビアホール内部および周辺に残存した堆積ポリマー7の状態を示す。

【0030】図1(c)の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水60重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて、5分間洗浄処理を施したのち、水洗

後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化された。また、層間絶縁膜であるTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、平坦化に使用された無機素材SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食はまったく認められず、指定寸法通りに加工形成されたビアホール10aが得られた。図2に状態図を示した。

#### 【0031】比較例1

図1(c)の半導体素子に対して、フッ化アンモニウム4重量%、ジメチルホルムアミド55重量%、水41重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化は行われたが、同時に、層間絶縁膜であるTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、平坦化に使用された無機性素材SOG層9及びアルミニウム・銅合金膜2が、洗浄剤により浸食され、ビアホールの形状が10bの如く異常となった。状態図を図3に示した。

#### 【0032】実施例2

図4はこの実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。(a)は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上に下層金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3、アルミニウム・銅合金膜2、窒化チタン膜（反射防止膜）1bを順次形成させた後、第2層間絶縁膜となるTEOS（テトラエトキシシラン）層8aを形成させた構造を示す。(b)は、上記(a)の膜形成の後、第2層間絶縁膜となるTEOS層8a上に、ビアホール開口加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。(c)は、第2層間絶縁膜TEOS（テトラエトキシシラン）層8a上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除き、さらにドライエッチング後、マスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理した後のビアホール10の断面構造を示す。同時にビアホール内部及び周辺に残存した堆積ポリマー7の状態を示す。図4(c)の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム5重量%、五ホウ酸アンモニウム1.5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水58.5重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて5分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化された。また、第2層間絶縁膜TEOS層8a、及びアルミニウム・銅合金膜2の腐食はまったく認められず、指定寸法通りに加工形成されたビアホール10aが得られた。状態図を図5に示した。

#### 【0033】比較例2

図4(c)の半導体素子に対して、フッ化アンモニウム

5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水60重量%からなる洗浄剤を用いて、23℃にて10分間洗浄処理を施した後、水洗後、乾燥した。この後走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を施した結果、堆積ポリマーは完全に除去され清浄化は行われたが、第2層絶縁膜のTEOS（テトラエトキシシラン）層8a及びアルミニウム・銅合金膜2が洗浄剤により浸食され、ビアホール形状が10bの如く異常となった。状態図を図6に示した。

#### 【0034】実施例3

図7はこの実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。（a）は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上に金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3、アルミニウム・銅合金膜2、窒化チタン膜1bを順次形成させた構造を示す。

（b）は、上記（a）の膜形成の後、反射防止膜となる窒化チタン膜1bの上に、金属配線加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。（c）は、窒化チタン膜1b上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除いた金属配線層加工後の断面構造状態を示す。この時点ですでに堆積ポリマー7は生成している。（d）は、上記（c）の処理後、マスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理した後の金属配線層の断面構造を示す。この処理法では金属配線層側壁に残存した堆積ポリマー7は除去されていない状態を示す。図7（d）の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム2重量%、ジメチルアセトアミド50重量%、水44重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて5分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、さらに各形成膜の浸食は認められず指定寸法通りに加工形成された金属配線が得られた。状態図を図7（e）に示した。

#### 【0035】実施例4

図8は、この実施例における半導体素子の製造工程の説明図である。（a）は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5の上に金属配線層となるチタン膜4、窒化チタン膜1a、タングステン膜3を順次形成させた構造を示す。（b）は、上記（a）の膜形成の後、タングステン膜3の上に、金属配線加工用のレジストマスク6を形成した時点の断面構造を示す。（c）は、タングステン膜3上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除いた金属配線加工直後の断面構造状態を示す。この時点ですでに堆積ポリマー7は生成している。（d）は、上記（c）の処理後、マスクになっていたレジストをアッシング及び有機溶剤により洗浄処理をした後の金属配線層の断面構造を示す。この処理方法では金属配線層側壁に残存した堆積ポリマー7は

除去されていない状態を示す。

【0036】図8（d）の半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム8重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、ジメチルホルムアミド40重量%、水51重量%からなる洗浄剤を用い、23℃で10分間洗浄処理を施した後、水洗、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、さらに各形成膜の浸食は認められず、指定寸法通りに加工形成された金属配線が得られた。状態図を図8（e）に示した。

#### 実施例5

図1（c）における半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、テトラメチルアンモニウムギ酸塩5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水55重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたビアホールが得られた。

#### 【0037】比較例3

図1（c）における半導体素子に対して、フッ化アンモニウム4重量%、テトラメチルアンモニウムギ酸塩5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水56重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、特に無機性素材SOG層9が洗浄剤により浸食された。

#### 実施例6

図1（c）における半導体素子に対して、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、酢酸アンモニウム5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水55重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマーは完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、無機性素材SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたビアホールが得られた。

#### 【0038】実施例7

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム1重量%、五ホウ酸アンモニウム0.1重量%、酢酸アンモニウム



ウム10重量%、ジメチルホルムアミド40重量%、水48.9重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

#### 【0039】実施例8

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、五ホウ酸アンモニウム1重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、ノニオン系界面活性剤（EP-120A、第一工業製薬製）0.05重量%、水59.95重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて3分間洗浄処理を施したのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

#### 【0040】実施例9

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム2重量%、ホウ酸テトラメチルアンモニウム1重量%、ジメチルアセトアミド70重量%、水27重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて5分間洗浄処理を行ったのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

#### 【0041】実施例10

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム2重量%、ホウ酸テトラメチルアンモニウム1重量%、ジメチルアセトアミド70重量%、ノニオン系界面活性剤（EP-120A、第一工業製薬製）0.05重量%、水26.95重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて3分間洗浄処理を行ったのち、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化された。またTEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、SOG層9、アルミニウム・銅合金膜2の表面の腐食は全く認められず、指定寸法通りに加工形成されたヴィアホールが得られた。

#### 【0042】比較例4

図1（c）における半導体素子を用いて、本発明の半導

体素子製造用洗浄剤であるフッ化アンモニウム4重量%、酢酸アンモニウム5重量%、ジメチルホルムアミド35重量%、水56重量%からなる洗浄剤を用い、23℃にて10分間洗浄処理を施した後、水洗後、乾燥した。この後、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察を行った結果、堆積ポリマー7は完全に除去され、清浄化されたが、TEOS（テトラエトキシシラン）層8a、8b、特に無機性素材SOG層9が洗浄剤により浸食された。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の洗浄剤を使用することにより、ドライエッチング時に用いるエッチングガスとレジストマスク及び被加工層によりヴィアホール内部や周辺に生成付着した堆積ポリマーを指定のヴィアホール寸法を維持しつつ、除去することができる。また、金属配線をドライエッチングにより加工形成する場合にその側壁に生成付着する堆積ポリマーも、金属配線素材その他の形成膜を腐食することなく除去することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図2】実施例1において、ヴィアホールが形成された状態図である。

【図3】比較例1において、ヴィアホールが形成された状態図である。

【図4】実施例2における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図5】実施例2において、ヴィアホールが形成された状態図である。

【図6】比較例2において、ヴィアホールが形成された状態図である。

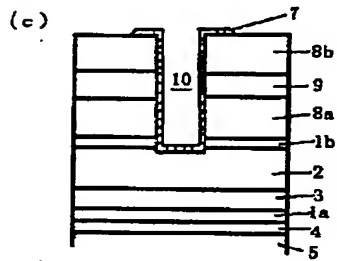
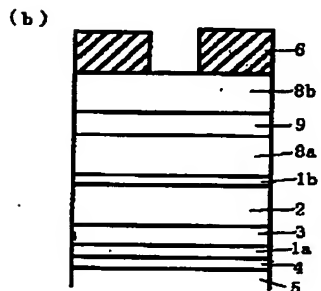
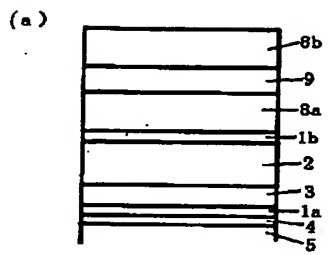
【図7】実施例3における半導体素子の製造工程の説明図である。

【図8】実施例4における半導体素子の製造工程の説明図である。

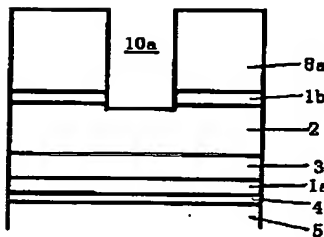
#### 【符号の説明】

- 1a：窒化チタン膜
- 1b：窒化チタン膜（反射防止膜）
- 2：アルミニウム・銅合金膜
- 3：タングステン膜
- 4：チタン膜
- 5：層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）
- 6：レジストマスク
- 7：堆積ポリマー
- 8a：TEOS層
- 8b：TEOS層
- 9：SOG層
- 10：堆積ポリマー付着ヴィアホール
- 10a：洗浄後のヴィアホール
- 10b：洗浄後のヴィアホール

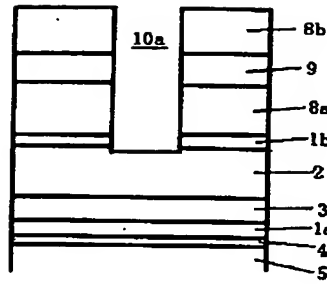
【図1】



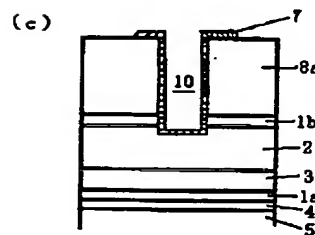
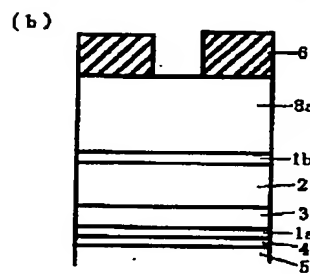
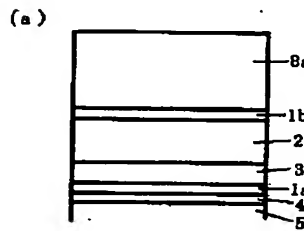
【図5】



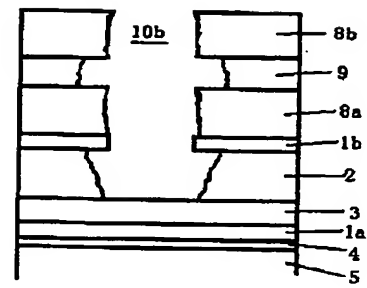
【図2】



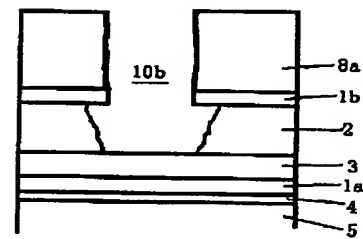
【図4】



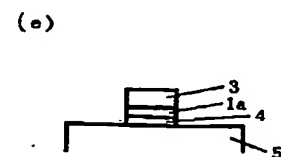
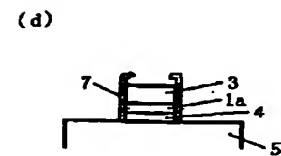
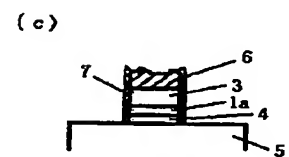
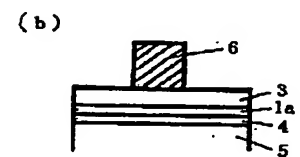
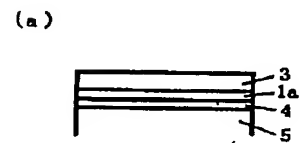
【図3】



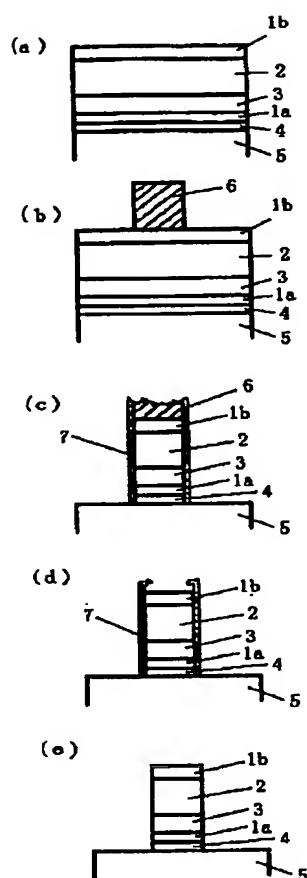
【図6】



【図8】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
H 0 1 L 21/304 6 4 7  
21/3213

F I  
H 0 1 L 21/302 N  
21/88 C

(72)発明者 松井 剛  
茨城県稲敷郡美浦村木原2350 日本テキサ  
ス・インスツルメンツ株式会社超L S I 技  
術開発センター内

(72)発明者 丹生谷 貴行  
茨城県稲敷郡美浦村木原2350 日本テキサ  
ス・インスツルメンツ株式会社超L S I 技  
術開発センター内

(72)発明者 青山 哲男  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱  
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 丸山 岳人  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱  
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 刈田 哲也  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱  
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 安倍 幸次郎  
新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱  
瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72)発明者 石原 福三郎  
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内

(72)発明者 外赤 隆二  
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学  
株式会社総合研究所内